

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-132643

(43)Date of publication of application : 28.05.1993

(51)Int.Cl. C09D 11/00
C09D 11/00

(21)Application number : 04-122680 (71)Applicant : HEWLETT PACKARD CO <HP>

(22)Date of filing : 16.04.1992 (72)Inventor : MOFFAT JOHN R

(30)Priority

Priority number : 91 686731 Priority date : 17.04.1991 Priority country : US

(54) COLOR BLEED ALLEVIATION OF INK-JET INK

(57)Abstract:

PURPOSE: To effectively alleviate color bleed generated on the surface of a printing medium in thermal ink jet printing by using ink prepared by compounding a water-soluble dye with vehicle having a specific compsn.

CONSTITUTION: Printing is applied to a printing medium by a thermal ink jet system using ink prepared by compounding 0.1-10 wt.% of a water-soluble dye (B) with vehicle (A) consisting of a surfactant (i) selected from an amphoteric surfactant and a nonionic surfactant of which the amt. is at least equal to micelle critical concn. (i), 0-20 wt.% of an org. solvent for supporting a micelle component (e.g.; pentane diol, etc.), (ii) and the remainder of water (iii). As the component (i), for example, N, N-dimethyl-N-dodecylamine oxide, etc., is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3197057

[Date of registration] 08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132643

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
	P T H	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平4-122680

(22)出願日 平成4年(1992)4月16日

(31)優先権主張番号 6 8 6 7 3 1

(32)優先日 1991年4月17日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000400

ヒューレット・パツカード・カンパニー
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
ト ハノーバー・ストリート 3000

(72)発明者 ジョン アール モファット

アメリカ合衆国オレゴン州コーバリス
#7 エヌダブリュ バインコーン ウェ
イ 4120

(74)代理人 弁理士 長谷川 次男

(54)【発明の名称】 インクジェット用インクのカラーブリードの軽減方法

(57)【要約】

【目的】 インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷用インクのカラーブリードの軽減方法を提供する。

【構成】 (a) ビヒクルと (b) 0.1~10wt%の少なくとも1つの水溶性染料とからなり、ビヒクルが①ミセルの臨界的濃度と少なくとも等量の、両イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤からなる群、又はN,N-ジメチル-N-ドデシルアミノオキサイド、N,N-ジメチル-N-ヘキサデシルアミノオキサイド、N,N-ジメチル-N-オクタデシルアミノオキサイド、N,N-ジメチル-N-(Z-9-オクタデセニル)-N-アミノオキサイドからなる群から選ばれる少なくとも1つ、②0~20wt%の、少なくとも1つのミセルの生成をサポートする少なくとも1つの有機溶媒(例えば、ペンタンジオール、ペンタノール、ブタノールの少なくとも1つ)、及び③残部が水からなる組成の(熱)インクジェット用インクで印刷する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ビヒクル、および (b) 0.1～10wt%の少なくとも1つの水溶性染料からなり、前記ビヒクルは、(1) ミセルの臨界的濃度と少なくとも等しい量の、両イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1つ、

(2) 0～20wt%の、少なくとも1つのミセルの生成をサポートするための少なくとも1つの有機溶媒、および (3) 残部が水からなる、組成を有するインクで印刷媒体に印刷することを特徴とする熱インクジェット印刷に採用されるインクのカラーブリードの軽減方法。

【請求項 2】 (a) ビヒクル、および (b) 0.1～10wt%の少なくとも1つの水溶性染料からなり、前記ビヒクルは、(1) ミセルの臨界的濃度と少なくとも等しい量の、N、N-ジメチル-N-ドデシルアミノオキサイド、N、N-ジメチル-N-ヘキサデシルアミノオキサイド、N、N-ジメチル-N-オクタデシルアミノオキサイド、N、N-ジメチル-N-(Z-9-オクタデセニル)-N-アミノオキサイド、からなる群から選ばれる少なくとも1つ、(2) 0～20wt%の、

ペンタンジオール、ペンタノール、ブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つの有機溶媒、および (3) 残部が水からなる、組成を有するインクで印刷媒体に印刷することを特徴とする熱インクジェット印刷に採用されるインクのカラーブリードの軽減方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷に採用されるインクのカラーブリードの軽減方法に関し、更に詳細には、色のブリードが実質的に軽減されているかまたは全く無い着色インクの組成物を使用する上記方法に関する。

【0002】

【技術背景】各種着色インクの染料がボンド紙 (bond paper) に及ぼす重い負荷のため、ブリードを生じ、耐水性が減少する可能性がある。ブリードとは、ここで使用する限り、一つの色が紙の上の他の色の中に浸入することであり、これは表面現象である。これは従来技術における用語の使用法とは対照的であり、従来技術では、「ブリード」を紙の繊維に沿って単一色のインクが進むという文脈で規定する傾向があるが、これは表面下の現象である。

【0003】日本の特開昭63-165465では、インクジェット記録用インクに使用するのに、耐凝集剤として界面活性剤を使用している。この公開公報に使用されている界面活性剤は、表面張力が20～50ダイン/cmの範囲内にあるものに限られている。界面活性剤の量の範囲は、約0.5～25重量%である。開示されている特定の例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、およびポリエチレン

グリコールモノオレイルエーテルがある。

【0004】日本の特開平1-203483では、インクジェット記録用組成物を開示している。ブリードの低減については、インクを使用する印刷に関連して述べられている。しかし、この組成物には、ペクチン (0.01～2重量%)が必要であるが、これはおそらくは増粘剤として使用されているものであろう。しかし、ペクチンは、その熱不安定性 (温度が高くなると膠化する) のため、熱インクジェットプリンタに使用するインクには役に立たない。

【0005】日本の特開平1-215875は、インクジェット印刷に適するインクを目的としており、ブリードの無い乾きの速い良好な記録を立証している。これらの組成物には、すべてトリグリセリドが必要である。このような化合物は、しかし、市販インクに必要な長い保存期間まで安定ではない。

【0006】日本の特開平1-230685は、インクジェット印刷に適するインクを目指しており、従来の事務用紙に汚れやシミを発生せずに、急速に吸収されることを立証している。この組成物は、着色剤および液体溶媒および/または分散剤から構成されており、 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_b\text{H}$ で表されるエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体が存在していることが特徴である。ここで、 $a+b$ は最大50であり、 b は0としてもよい。これら共重合体を「PLURONICS」と言う。ほとんど、これらがブリードを止めることはわかっていない。

【0007】熱インクジェットプリンタは、廉価、高品質、かつコンピュータに普通使用されている他の形式のプリンタに比較して雑音の無いオプションを提供している。このようなプリンタは、インクがプリナム (plenum) から入るための出口 (egress) が設けられているチャンバに抵抗要素子を備えている。プリナムは、インクを貯溜する溜めに接続されている。このような複数の抵抗要素子を、プリントヘッド内に、プリミティブと呼ぶ特定のパターン状に配置している。各抵抗要素子はノズル板にあるノズルに関連しており、このノズルを通してインクは印刷媒体に向かって放出される。プリントヘッドおよびインク溜めのアセンブリ全体がインクジェットペンを構成している。

【0008】動作にあたり、各抵抗要素子は導電線路によりマイクロプロセッサに接続され、そこで電流搬送信号が一つ以上の所定の素子を加熱させる。加熱によりチャンバ内にインクの泡が発生し、これがノズルを通して印刷媒体に向かって放出される。このようにして、所定のプリミティブで特定の順序で行われる複数のこのような抵抗要素子の発射により、媒体上に英数文字が形成され、区域充填が行われ、その他の印刷能力が提供される。

【0009】インクジェット印刷の用途について述べら

れている多数のインクは、通常、非熱インクジェット印刷に関連しているものである。このような非熱インクジェット印刷の一例は、圧電インクジェット印刷であつて、これはインクの小滴を媒体に放出するのに圧電素子を使用している。このような非熱用途に適切に使用されているインクは、インクの組成物に及ぼされる加熱の影響により、熱インクジェット印刷に使用できないことがしばしばある。

【0010】ここで規定するようなブリードを示さず、しかもこのようなインクの比較的長い保存期間および他の望ましい性質を有するインクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷に使用するインク組成物の必要性が依然存在する。

【0011】

【発明の目的】本発明は、特定の組成物からなるインクを使用して、インクジェット印刷、特に熱インクジェット印刷における上記のようなカラーブリードを軽減させる方法を提供することを目的とする。

【0012】

【発明の概要】本発明によれば、インクジェットで印刷される紙媒体の色ブリードは、非イオン性の、pHに敏感なまたは敏感でない両イオン性〔*zwitterionic (amphoteric)*〕界面活性剤、またはイオン性界面活性剤〔両親媒剤 (*amphiphile*) または洗浄剤 (*detergent*)〕を用いることにより軽減される。このインクは、(a) 0~約20重量%の一つ以上の低蒸気圧溶媒、(b) 一つ以上の水溶性染料、(c) 一つ以上の自己凝集性または予備生成ミセル状細胞様成分（以下に詳述する特定の例および濃度）、および (d) 水および微生物毒 (*biocide*)、カビ毒 (*fungicide*)、および/または粘液菌毒 (*slimicide*) のような充填剤から構成されている。ここで使用するかぎり、用語「低蒸気圧溶媒」とは水の蒸気圧より低い蒸気圧を有する溶媒を指し、用語「水溶性染料」とはその水への溶解度が2重量%より大きい染料を指す。

【0013】低蒸気溶媒には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびそれらの誘導体のようなグリコールと、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、および同族のジオールのようなジオールと、ラウリン酸プロピレングリコールのようなグリコールエステルと、エチレングリコールモノブチルエーテル、カルビトールのようなジエチレングリコールエーテル、ジエチレングリコールモノエチル、ブチル、ヘキシルの各エーテル、プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールエーテル、およびトリエチレングリコールエーテルを含む、セロソルブのようなモノグリコールエーテルおよびジグリコール

エーテルと、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、および同族のアルコールのような長鎖アルコールと、スルホラン、エステル、ケトン、γ-ブチロラクトンのようなラクトン、N-ピロリドンおよびN-(2-ヒドロキシエチル) ピロリドンのようなラクタム、およびグリセリンおよびその誘導体のような他の溶媒とを挙げることができるが、これらに限られない。

【0014】微生物試薬には、NUOSEPT (Huls American) の一部分である Nudex, Inc.)、UCARCIDE (ユニオン・カーバイド)、VANCIDE (RT Vanderbilt Co.)、および PROXEL (ICI America) があるが、これらに限られない。

【0015】染料には、C. I. Acid Blue 9 (#42090)、C. I. Acid Red 18 (#18)、C. I. Acid Red 27 (#16185)、C. I. Acid Red 52 (#45100)、C. I. Acid Yellow 23 (#19140)、C. I. Direct Blue 199 (#74190)、C. I. Direct Yellow (#29325)、および Na^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ のようなそれらの一価アルカリ土類イオン、および置換アンモニウム塩のようなアニオン水溶性型があるが、これに限られるものではない。染料はインクの約0.1~10重量%存在する。

【0016】或る成分には二つの機能を持つものがあることに注目することは重要である。例えば、n-ブチルカルビトールは、低蒸気圧溶媒として、および自己凝集成分として働くことができる。ブリードを軽減する際の界面活性剤の凝集および濃縮という重要な役割に関して、更に以下に説明する。ここでは、界面活性剤の臨界濃度は、それによって印刷試料を作製するのに使用される二重ドットモード印刷において、ブリードを効率的に、かつ完全に防止するのに必要であることを述べれば充分である。

【0017】

【実施例】本発明の実施においては、熱インクジェットプリンタにインクジェットインクを使用することから生ずる色ブリードが、両イオン性界面活性剤または非イオン性両親媒剤を使用することにより軽減される。本発明の実施にあたり利用される両イオン性界面活性剤は、pHに敏感であっても敏感でなくてもよい。

【0018】ここでは、濃度はすべて、他に指示しないかぎり、重量%で表している。すべての成分の純度は、熱インクジェットインクについて通常の市場慣例で採用されているものである。

【0019】便宜上、ブリード軽減界面活性剤の例を、(1) 非イオンで両性の界面活性剤および(2) イオン性界面活性剤、の二つの範疇に分類する。前者は、更に三つのクラスに細分される。すなわち、(a) STAR

BURSTデンドリマー (dendrimer) のような水溶性両親媒ミメティック (mimetics) であって、これは Polysciences, Inc. などから入手できる枝分かかれポリエチレンアミンであり、

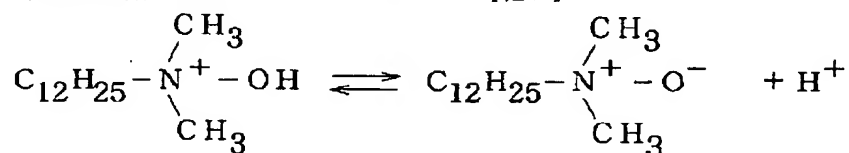
(b) エチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコール-*n*-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコール-*i*-ブチルエーテル、Rohm & Haas Co. から入手できるノニルフェニルポリエチレンオキサイド界面活性剤である TRITON、BASF から入手できるポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロック共重合体である PLURONICS および PLURAFACS、および Air Products & Chemicals, Inc. から入手できるアセチレニックポリエチレンオキサイド界面活性剤である SURFYNO*

*LS のようなポリエーテル、および (c) NDAO、NTAO、NHAO、OOAO、NOAO、および SB3-16 のような両性分子である。これら化合物に関するその他の情報については以下に示す。カチオン界面活性剤およびアニオン界面活性剤の両者からなるイオンのクラスは、胆汁酸塩 (ナトリウム、リチウム、アンモニウム、または置換アンモニウムコラート) および水溶性染料によっても表される。

【0020】pH に敏感な両イオン性界面活性剤の例は、化1に示すN、N-ジメチル-N-ドデシルアミンオキサイド (NDAO) であって、これは水中で約2.3のpKaを有する。この化合物の分子量は229であり、臨界ミセル濃度 (cmc、以下により詳細に説明することにする) は13mMである。

【0021】

【化1】



【0022】また、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ -の部分の代わりに、どんなR部分をも使用することができる。化2に示す部分、その名称、略号、分子量 (mw) および cmc は、※

※本発明の実施に有用である。

【0023】

【化2】

N、N-ジメチル-N-テトラデシルアミンオキサイド (NTAO)

mw = 257、cmc = 6~8mM

N、N-ジメチル-N-ヘキサデシルアミンオキサイド (NHAO)

mw = 285、cmc = 0.8mM

N、N-ジメチル-N-オクタデシルアミンオキサイド (NOAO)

mw = 313、cmc = 小

N、N-ジメチル-N-(Z-9-オクタデセニル)-N-アミンオキサイド (OOAO)

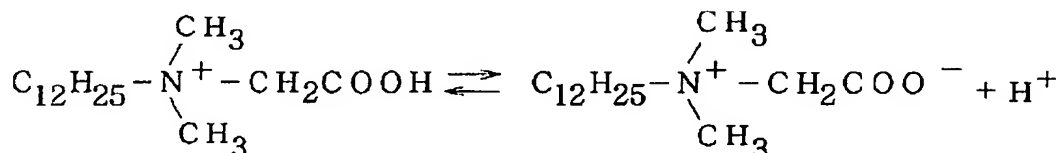
mw = 313、cmc = 小

【0024】他の例は、化3に示すN-ドデシル-N、N-ジメチルグリシンで、この水中のpKaは約5である。

★【0025】

【化3】

★

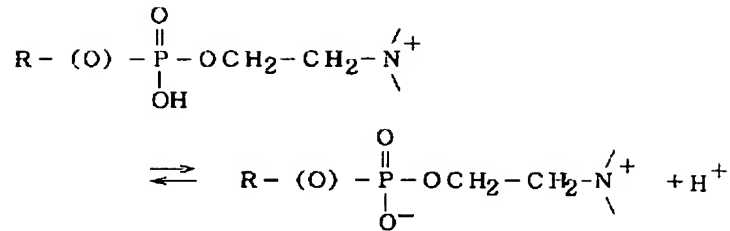


【0026】更に他の例には、リン酸塩、重リン酸塩、ホスホン酸塩、レシチン類など、および水中で約2~3のpKaを有する化4に示すphosgomyelin

のようなリン酸エステルがある。

【0027】

【化4】

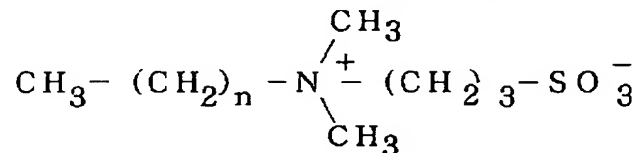


【0028】他の同様な化合物には、ホスファチジルエ
タノールアミン、ホスファチジルコリン、ホスファチジ
ルセリン、ホスファチジルイノシトール、およびB' - 10
オーリシルホスファチジルグリセリロールのようなホス
フォグリセライドがある。

* 【0029】本発明の実施に有用な化合物の別の例に
は、化5のスルホベタインがあり、これは両イオン性で
あるが、pH不感性である。

【0030】

* 【化5】



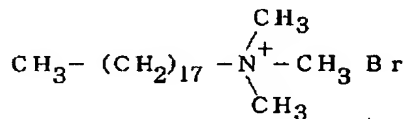
(ここで、n=11とすれば、化合物はSB3-12と記され、

n=15とすれば、化合物はSB3-16と記される。)

【0031】本発明の実施に適切に採用されるイオン性
界面活性剤の例には、化6に示すセチルトリメチルアン
モニウムブロマイド (CTABr) のようなカチオン化
合物、および化7に示すようなアニオン界面活性剤があ
る。

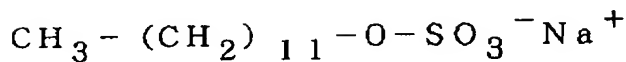
【0032】

【化6】

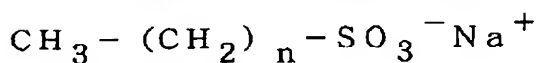


【0033】

【化7】

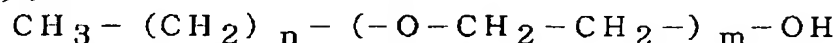


ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)



スルホン酸ナトリウム

※



(ここで、n=3およびm=2であり、

これはn-ブチルカルビトールであり、セロソルブである。)

【0036】またこの範疇には化9の一般式を有するP
LURONICSおよびPULRAFACS (BAS
F) がある。

【0037】

【化9】

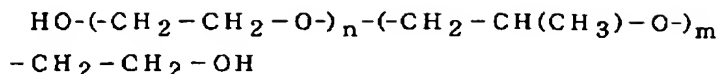
30 【化8】

※ 【0034】本発明の実施に有用な非イオン、非両性界
面活性剤には、ユニオン・カーバイドから入手できるア
ルキルポリエチレンオキシドである商標名TERG I
TOLで入手可能な化合物、およびICI Ameri
casから入手可能な化8に示すアルキルポリエチレン
オキシドであるBR I Jがある。

【0035】

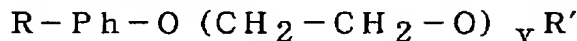
9

10



【0038】TRITONS (Rohm&Haas C * 【0039】

o.) は、一般に、化10で表される。 * 【化10】



(ここで、R、R' はアルカン、アルケン、アシルまたはアルキニル基

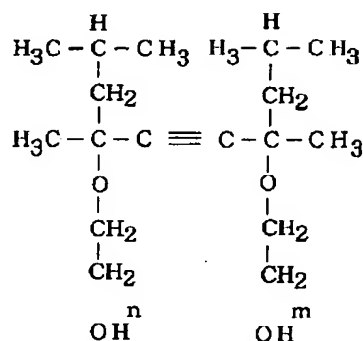
あるいはH、Phはフェニル、y = 1~50、

Rはベンゼン環のエーテルのリンクに対してパラ位置にある。)

【0040】SURFYNOLS (Air Products & Chemicals, Inc.) は、化11で表される。

【0041】

【化11】



(ここで、n+m=0~50である。)

【0042】〔ブリード軽減両親媒物質の例〕NDAO、NTAO、OOAO、およびNOAOのような両イオン性界面活性剤を最初に試用した。これら界面活性剤 (NOAOを除く) は、ジエチレングリコール、グリセロール、およびエチレンおよびプロピレングリコールの水溶液 (約0.1~20重量%) に完全に混合可能である。NOAOも、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノールのような直鎖第一アルコールを最大約10重量%まで添加すれば混合可能である。

【0043】表1には四つの例を示してある。水中の界面活性剤の濃度が0、0.5%、1.0%、および5%のNDAOは、ビヒクルであった。ドットオンドット (二重パス) アルゴリズムを使用して、色を同時に並べ

て印刷した。使用した染料は、1.33%のC. I. Acid Red 27 (#16185)、1.65%のC. I. Acid Blue 9 (#42090)、1.33%のC. I. Direct Yellow 86 (#29325) であった。表1は、NDAOが無ければ、色の大量拡散が生ずる (ブリード) ことを示している。NDAOが0.5%において、ブリードの程度が根本的に変わるが、ブリードは無くなってはいない。表1は、ブリードが実質上無くなる濃度である1%および5%にNDAOの濃度を増した場合の効果を示している。ジエチレングリコール、プロピレングリコール、またはグリセロールを0~20%、または1,5-ペンタンジオールを0~15%含んでいるビヒクルは、ほぼ同じ濃度のNDAOで同様の結果を示している (表3のインク#1を参照)。NOAOおよびOOAOでは、0~約10%の1-プロパノール、1-ブタノール、または1-ペンタノールのような共溶媒が溶解の目的に必要であった (表3のインク#6~11、13~16、25~27、29、30、31、33を参照)。

【0044】表1に挙げた色ブリードの指標値は、黄色インクのバックに赤 (マゼンダ) インクの線を印刷した図1に示されるスケールから得られる。高い品質のテキストを出力するには、 ≤ 2.5 の値が受容可能であると考えられる。箱の上の印刷、描線などのような幾分質の低い要求の場合には、約3~4の値が受容可能であると考えられる。現在のところ、商業的に普通に使用されているインクの色ブリード指標値は、典型的には、約6以上である。

【0045】

【表1】

〔種々のシステムにおけるブリード指標〕

システム ¹	wt % ²	指標 ³
NDAO	0	6.0+
	0.5	4.0
	1.0	2.5
	5.0	1.0
n-ペンタノール; 1, 5-ペンタンジオール	2.0; 6.0	6.0
n-ペンタノール; 1, 5-ペンタンジオール; NDEC ⁴	2.0; 6.0; 2.0	2.0
CTAB ^r	2.0	3.5
DEG ⁵ ; CTAB ^r	6.0; 2.0	2.5
SDS	2.0	3.5
n-ブタノール; 1, 4-ブタンジオール; SB3-16	2.0; 5.0; 8.0	4.0
DEG; PLURONIC L-63	5.0; 5.0	2.5
1, 5-ペンタンジオール; SURFYNOL S465	10.0; 2.0	5.0
1, 5-ペンタンジオール; SURFYNOL S465	10.0; 4.0	2.0
TRITON CF-21	0.7	6.0+
	1.0	3.0
	3.0	2.0
	5.5	6.0
	7.0	5.0

注) 1: 染料として1.33%のAcid Red27; 1.33%のDirect Yellow86-Na; 1.65%のAcid Blue9-Naを含む

2: 残部が水

3: カラーブリード指標; ≤ 2.5の値が高品質のデキスト印刷のために受容されると考えられる。

4: N, N-ジメチル-N-ドデシル-N- (エチルカルボキシレート)

5: 洗剤 (detergent)

【0046】表1にはまた、2%のn-ペンタノールおよび6%の1, 5-ペンタンジオール、または7%のn-ブタノールから成るビヒクルの例をも示してある。インクにこのような紙をぬらし浸透する溶媒を使用するだけでは、ブリードが軽減されない。

【0047】表1は、ブリードを止めるに際し、2%のn-ペンタノールおよび6%の1, 5-ペンタンジオールのビヒクルとともに、(ベタイン) 両イオン性界面活性剤 (NDEC) を使用する効果を示している。NDEC界面活性剤を添加すると、界面活性剤無しのビヒクルと比較して、ブリードの程度が著しく下がる。

【0048】すべての両イオン性界面活性剤がブリード軽減に有効であるとは限らない。例えば、2%のn-ブ

タノール、5%の1, 4-ブタンジオール、および8%のSB3-16からなる系は、ブリードの軽減に関して、他の例のように有効ではない。他方、ブリードはなお存在するが、ビヒクルが5.5%のDEGであって、界面活性剤が存在しない場合と比較して、ブリードは減少している。

【0049】インク中に少量のカチオン界面活性剤があってもブリードは軽減する。或る程度のブリード制御

(3.5)は、2%のセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB^r) を使用して達成される。ビヒクルに共溶媒を添加すれば、特に6%のジエチレングリコールとCTAB^rの2%とが存在すれば、CTAB^rだけで行われるよりも、良好なブリード制御 (2.5) が

得られる。

【0050】インク中のカチオン界面活性剤は、同様に、良好にブリードを制御することができる。例えば、水中にビヒクルとして存在する2%のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)は、ブリードを制御する。色ブリード指標は3.5であるが、このようなインクは、例えば、プロッタに受け入れることができる。

【0051】PLURONICクラスの唯一の非イオン性界面活性剤であるL-63は、インク中に存在するとき、ブリードを防止することがわかっている(表1を参照)。

【0052】表1は、SURFYNOL465の濃度の増大がブリードの軽減に及ぼす影響を示している。2%のSURFYNOL465は効果的でないが、4%のSURFYNOL465は、10%の1,5-ペンタンジオール溶媒を含むインクビヒクル中で良くブリードを制御する。

【0053】TRITON CF-21洗浄剤の濃度を増大させても、同様な効果を示す(表1を参照)。

【0054】これらの結果から、異なるクラスの界面活性剤は、有効なブリード軽減に関し濃度依存性を示すことがわかる。濃度の影響は、n-ブチルカルビトール、n-ブチルプロパノール、およびn-ヘキシルカルビトール(示してない)のような非イオン性界面活性剤の場合に観察された。

【0055】これらブリード軽減界面活性剤間の共通の構造的特徴に注目することは興味あることである。これらはすべて界面活性剤の間に共通の特徴を備えている。すなわち、極性(親水性)先端基のある長い炭化水素(疎水性)の尾である。同様な構造の他のこのような洗浄剤は、これらに共通の構造的特徴を備えていれば、ブリードを解決するようにインク中で処方することができる。このことは、ブリード軽減挙動がすべての洗浄剤に固有のものであるということを意味しない。

【0056】インク中のミセル化のcmcまたは開始の検出は、多数の方法で行うことができる。典型的には、表面張力に対する(インク中の)界面活性剤濃度、または浸透圧に対する(インク中の)界面活性剤濃度のプロット中に鋭い変化が見られる。これらの鋭い変化はcmcに起因する。伝導度、濁り度、等価コンダクタンスの決定のような他の方法は、水溶性インクに関しては不可能である。

【0057】〔ブリード軽減一考えられる機構〕図2を参照すると、表面活性剤の仮定濃度に対するブリードお

よびテキスト印刷品質のスケールプロフィールが示されている。基本的には、この図は、調査中のすべての界面活性剤について観察されるブリードおよびテキスト品質の応答のプロフィールを描いたものである。図2は、インクビヒクルの他の成分および染料濃度は一定であり、界面活性剤濃度は従属変数であると仮定している。図2から、少量の界面活性剤を添加すると、ブリード制御およびテキスト印刷品質は少ししか変化しない。更に界面活性剤を添加すると、ブリードがほとんどまたは全く改善されずにテキスト印刷品質が劣化する(恐らくは、或る場合には、ブリード軽減が少なからず劣化さえするであろう)。界面活性剤の濃度は、最終的には、テキストの品質が向上し始め、ブリードが減少する場合に達成される。それ以上のブリードの減少およびテキスト品質の向上は、インク中の界面活性剤の濃度増大と共に生ずる。

【0058】ブリードの軽減およびテキスト印刷品質の向上が目立って有効になる界面活性剤の最低濃度は、ほとんどの界面活性剤の臨界ミセル濃度(cmc)または臨界単量体濃度の近くにあることがわかっている。(cmcは、単純な電解質または非電解質の化学の重要性がコロイド化学の重要性より低くなる界面活性剤の濃度である。前述の単純な界面活性剤については、cmcはミセル、すなわち凝集した界面活性剤の分子が現れ始める界面活性剤の濃度である。)ミセル化は、エントロピーの制約-炭化水素の鎖は、親水性、水溶性の基が外部に押し出される状態で、ミセルの内部に押し込まれる一により押し進められる。得られる領域流体は、オレフィンに富み、かつ水に富む場所を提供し、これにより、その疎水性に応じて、染料、共界面活性剤、および共溶媒分子のような有機溶質を区分けすることができる。加えて、ミセルは、相互作用して溶液内にその位置(ポテンシャル)エネルギーが最小である領域を見つける。帯電染料分子を含む分子は、同じように挙動することが確信されている。

【0059】表2を精査すると、ここに挙げたcmcは、表1のブリード軽減の開始と良く一致していることがわかる。表示したcmcは、純水に対するものである。表に示したcmcは、塩および疎水性物質が添加されるとミセルの構造が乱されるので、インク内のものとは異なる。

【0060】

【表2】

〔界面活性剤のCMC〕		分子量	[cmc] l, M	cmc l, wt % ¹⁵
クラス 界面活性剤 両イオン性:	NDAO	229	0. 013	0. 3
	C ₁₃ H ₂₇ N(CH ₃) ₂ (CH ₂) ₂ COO ⁻	285	0. 015	0. 5
	SB3-12	335	0. 012	0. 4
イオン性:	CTABr	364	0. 0008	0. 03
	SDS	288	0. 008	0. 23
非イオン性:	SURFYNOL 465	634	0. 03 ~0. 05	2~3
	TRITON CF-21	489	0. 001	0. 05
	N-42	389	Ca0. 001	0. 04
ブチルカルビトール		192	0. 2 ~0. 3	4~6

注) 1: 25℃の純水におけるcmc

【0061】ミセル中に染料を取り入れることは、それによって界面活性剤含有インクがブリードを制御する有望な方法である。インクジェットペンから発射される一つの色の染料を有するミセルは、紙媒体上の隣接するミセル内の他の色の染料と交換されない。何故なら、移動媒体が蒸発するかまたは紙に吸収されるかする速さは、染料分子がミセルから離脱する速さまたは染料分子がミセル媒質を通して拡散する速さより、かなり速いからである。したがって、ブリードが軽減される。

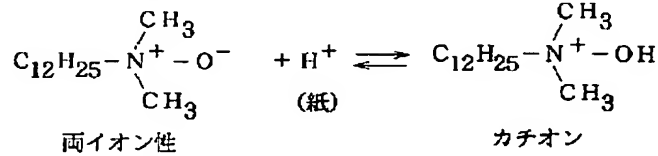
【0062】このブリード軽減の効率、染料がミセル内に吸着するレベル、インク内のミセルの濃度数、およ

び紙の表面の染料およびミセルの拡散によって決まる。図3の(a)および(b)は、染料のミセルへの吸着の程度を、ミセルに強く吸着する染料分子について(図3(b))および弱く吸着する染料分子について(図3(a))、界面活性剤濃度の関数として仮定的に示している。図3(a)の弱く吸着する染料では、同じ量の染料を結合するのに、図3(b)の強く吸着する染料の場合より、はるかに高い界面活性剤濃度が必要であることが注目される。明らかに、染料がミセルに吸着する性質は、染料分子、界面活性剤、共溶媒、および存在する(もし存在すれば)共界面活性剤の構造(疎水性)およ

び相互作用の関数である。

【0063】なお、図3中、 $[D]_m$ はミセル中の洗浄剤（界面活性剤）濃度、 $[D]_w$ は水中の洗浄剤（界面活性剤）濃度である。

【0064】このように、界面活性剤の濃度は、ブリード制御に影響する。ミセルの濃度が高くなればなるほど、吸着する染料分子は多くなり、その拡散の速さはの*



【0067】これは、紙の表面で生ずる。先述のもののようなアニオン染料は、紙の表面で、化13に示すように、このカチオン界面活性剤と複合して染料および界面※

*ろくなる。

【0065】その他、化12に示すように、或るpHに敏感な両イオン性界面活性剤は、紙から H^+ を拾い上げ、これを両イオン性界面活性剤からカチオン性のものに変える。

【0066】

【化12】

※活性剤の不溶性錯体を生ずる。

【0068】

【化13】



【0069】これら不溶性錯体は拡散しないので、ブリード軽減が達成される。

【0070】以上の本発明のインク組成物は、熱インクジェットインク、特に、1つの色が他の色の中に流入することが関係するカラーインクに用途を見出すことが期待される。本発明のインク組成物は、このような色のブリードを減らし、または全く無いようにする。

【0071】具体例

表3～表6に示すようにして種々のインクを調製した（染料および染料濃度は上述のとおりであり、残部は水である）。

【0072】

【表3】

〔インク組成物〕

インク #	Amp ①	Amp ②	NaCh ¹	溶媒①	溶媒②
1	NDAO 1%			DEG ² 6%	
2	S465 ³ 1.5%			DEG 6%	
3	S465 1.5%			DEG 10%	
4	NTAO 1.0%	S465 0.5%		DEG 10%	
5	NDAO 2.5%	S465 1.0%		DEG 10%	
6	NOAO 4%			DEG 3%	n-BuOH ⁴ 7%
7	OOAO 2%			DEG 6%	n-BuOH 2%
8	NOAO 4%	S465 0.5%		DEG 6%	n-BuOH 7%
9	OOAO 2%	S465 0.5%		DEG 6%	n-BuOH 2%

注) 1 : ナトリウムコラート
 2 : 洗浄剤
 3 : SURFYNOL 465
 4 : n-ブタノール

21						22					
[インク組成物]											
インク #	Amp ①	Amp ②	NaCh ¹		溶媒①	溶媒②					
10	NOAO 4%				DEG ² 6%	n-BuOH ⁴ 7%					
11	OOAO 2%	S465 ³ 0.5%	3.7%		DEG 6%	n-BuOH 2%					
12	nBC ⁵ 6%										
13	NOAO 4%	S465 1%	0.5%		DEG 6%	n-BuOH 3%					
14	NOAO 6%	nBC 6%	2%			n-BuOH 3%					
15	OOAO 3%	S465 0.5%	0.5%		DEG 6%	n-BuOH 3%					
16	OOAO 3%	S465 0.5%	0.5%		DPM ⁶ 6%	n-BuOH 3%					
17	NOAO 6%	S465 0.5%	2%		1,4-BD ⁷ 5%						

注) 1~4 : 表3と同じ

5 : n-ブチルカルビトール

6 : DOWANOL DPM (DOW Chemical Co. のセルソルブ)

7 : 1,4-ブタンジオール

〔インク組成物〕

インク #	Amp ①	Amp ②	NaCh ¹	溶媒①	溶媒②
18	NOAO 6%	S465 ³ 1%	2%	1, 4-BD ⁷ 5%	
19	OOAO 6%	S465 0.5%	0.5%	DEG ² 5.7%	
20	OOAO 3%	S465 0.5%	0.5%	DEG 5.7%	
21	OOAO 3%	S465 0.5%	LiCh ⁸ 0.5%	DEG 6%	
22	L63 ⁹ 6%				
23	n-BuP ¹⁰ 5%				
24	nBC ⁵ 8%				
25	OOAO 7%			1, 4-BD 5%	n-BuOH ⁴ 2%
26	NTAO 7%			1, 4-BD 5%	n-BuOH 2%

注) 1～5, 7 : 表4と同じ

8 : リチウムコラート

9 : PLURONIC L-63

10 : n-ブチルプロパゾール

〔インク組成物〕			
インク#	Amp①	Amp②	NaCl
27*	OOAO	S4653	
	3%	0.5%	
28	nBC5	nHC12	
	4%	1%	
29*	NOAO	NHAO	
	4%	6%	
30	NHAO		
	7%		
31	OOAO	S465	
	6%	0.25%	0.25%
32	OOAO	nBC	
	3%	8%	2.5%
33*	NOAO	OOAO	
	6%	2%	
注) 1, 3~5, 7:表4と同じ			
11: 1, 5-ペンタンジオール			
12: n-ヘキシルカルビトール			
13: n-ペンタノール			
*: ≤2. 5のカラーブリード指標を持つインクで、残留インクは約3~4のカラーブリード指標を持つ。			

溶媒①	溶媒②
1, 5-PD 11	n-BuOH 4
6%	3%
1, 5-PD 13	peOH 13
6%	2%
1, 4-BD 7	BuOH
5%	1.75%
1, 4-BD	BuOH
5%	1.75%
1, 5-PD	peOH
7%	2%

【0076】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の軽減方法によれば、熱インクジェット印刷において、印刷媒体の表面に生じる現象であるブリードを効果的に軽減させることができる。

【0077】さらに、本発明の軽減方法に使用されるインク組成物は、市販のインクに必要な長い保存期間において十分な安定性を有し、長期間一定の品質を保持することができる。

【図面の簡単な説明】

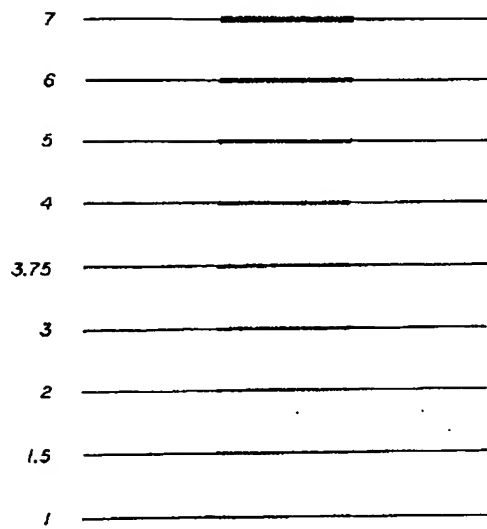
【図1】ブリードの参照パターンを示す図で、より高い

40 ブリードが受容不可能なブリードであることを示している。

【図2】テキスト印刷品質（左の座標）またはブリード（右の座標）と界面活性剤濃度との関係を示す図であり、印刷品質およびブリードにおける効果を界面活性剤の濃度の要素として示している。

【図3】染料濃度とトータル洗浄剤（界面活性剤）濃度（[D]）との関係を、染料のミセルへの吸着の程度としてプロットして示す図で、（a）は弱く吸着する染料について、（b）はミセルに強く吸着する染料についての図である。

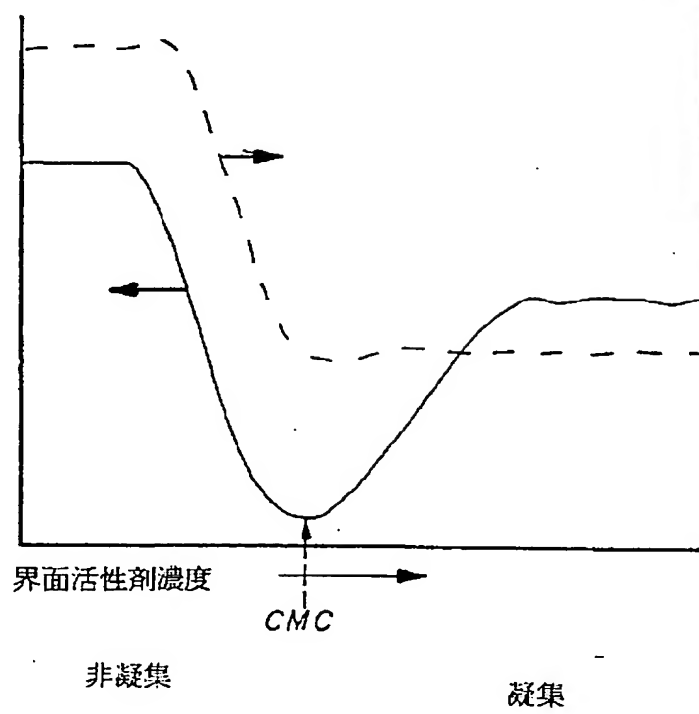
【図1】



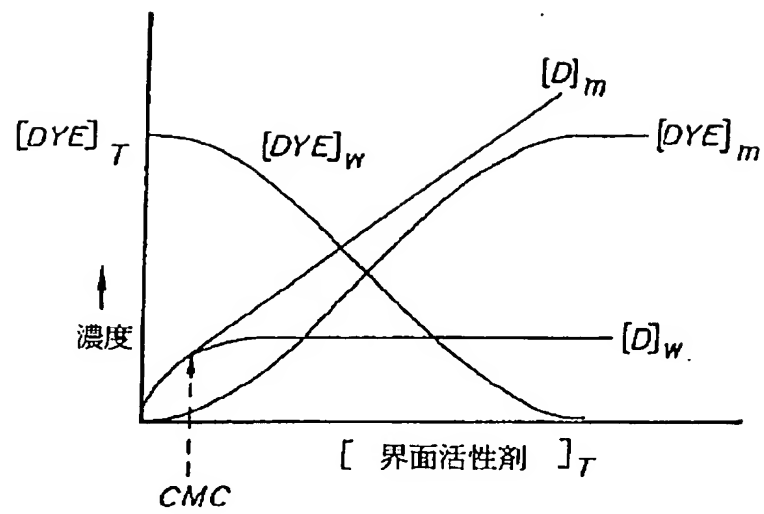
【図2】

テキスト印刷品質

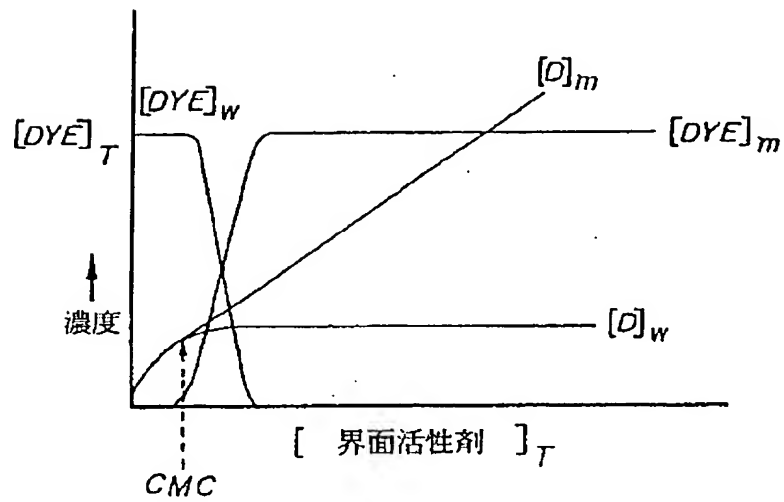
ブリード



【図 3】



(a)



(b)

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 11 年（1999）11 月 26 日

【公開番号】特開平 5-132643

【公開日】平成 5 年（1993）5 月 28 日

【年通号数】公開特許公報 5-1327

【出願番号】特願平 4-122680

【国際特許分類第 6 版】

C09D 11/00 PSZ
PTH

【FI】

C09D 11/00 PSZ
PTH

【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 4 月 12 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 のインクで印刷媒体に印刷し、続いてその上に適合させて第 2 のインクで実質上同様に印刷することからなる熱インクジェット印刷に採用されるインクのカラーブリードの軽減方法であって、各インクは、

(a) ビヒクル、および (b) その中に溶解している約 0.1～10wt%の少なくとも 1 つの水溶性アニオン染料からなり、

前記ビヒクルは、(1) ミセルの臨界的濃度と少なくとも等しい量の、両イオン性界面活性剤および非イオン性両親媒剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 つ、

(2) 0～約 20wt%の、少なくとも 1 つのミセルの生成をサポートするための少なくとも 1 つの有機溶媒、および (3) 残部が水からなり、1 つの着色剤が別途添加されている、組成を有するインクであることを特徴とするカラーブリードの軽減方法。

【請求項 2】 両イオン性界面活性剤が、非イオン性化合物、およびイオン性化合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項 3】 非イオン性化合物が、水溶性両親媒ミメティック、ポリエーテル、ポリエチレンオキシド、アセチレニックバックボンドポリエチレンオキシド、および両イオン性化合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 2 記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項 4】 ミメティックが、枝分かれポリエチレンアミンであることを特徴とする請求項 3 記載のカラーブ

リードの軽減方法。

【請求項 5】 ポリエーテルが、エチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコール-*n*-ヘキシルエーテル、トリエチレングリコール-*n*-ブチルエーテル、およびプロピレングリコール-*i*-ブチルエーテルからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 3 記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項 6】 両イオン性界面活性剤が、N、N-ジメチル-N-ドデシルアミノオキシド、N、N-ジメチル-N-テトラデシルアミノオキシド、N、N-ジメチル-N-ヘキサデシルアミノオキシド、N、N-ジメチル-N-オクタデシルアミノオキシド、N、N-ジメチル-N-(Z-9-オクタデセニル)-N-アミノオキシド、N-ドデシル-N、N-ジメチルグリシン、リン酸塩、重リン酸塩、ホスホン酸塩、レシチン類、ホスホン酸エステル、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルコリン、ホスファチジルセリン、ホスファチジルイノシトール、および B'-O-リシルホスファチジルグリセリロールからなる群から選ばれる pH に敏感な界面活性剤であることを特徴とする請求項 3 記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項 7】 両イオン性界面活性剤が、スルホベタインからなる pH に敏感な界面活性剤であることを特徴とする請求項 3 記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項 8】 イオン性界面活性剤が、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシル硫酸ナトリウム、スルホン酸ナトリウムからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 2 記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項 9】 有機溶媒が、グリコール、ジオール、グリコールエーテル、長鎖アルコール、スルホランエステル、ケトン、ラクトン、およびグリセリン、およびそれらの誘導体およびそれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 記載のカラーブリードの軽減

減方法。

【請求項10】 溶媒が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびそれらの誘導体；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、および同族のジオール；エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールエーテル、およびトリエチレングリコールエーテル；ブチルアルコール、ペンチルアルコール、および同族のアルコール；γ-ブチロラクトン、N-ピロリドンおよびN-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドン、およびグリセリンおよびその誘導体からなる群から選ばれることを特徴とする請求項9記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項11】 染料が、C. I. Acid Blue 9、C. I. Acid Red 18、C. I. Acid Red 27、C. I. Acid Red 52、C. I. Acid Yellow 23、C. I. Direct Blue 199、およびC. I. Direct Yellow 86からなる群から選ばれる水溶性アニオン染料であることを特徴とする請求項1記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項12】 アニオン染料が、一価アルカリ土類イオン、 NH_4^+ 、および置換アンモニウム塩からなる群から選ばれるカチオン染料と共動されることを特徴とする請求項11記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項13】 インクが、実質的に、約3wt%のN、N-ジメチル-N-(Z-9-オクタデセニル)-N-アミノオキシド；約0.5wt%のアセチレニックポリエチレンオキシド界面活性剤；約6wt%のペンタンジオール；約3wt%のn-ブタノール；約1.33wt%のAcid Red 27、約1.33wt%のDirect Yellow 86、および約1.65wt%のAcid Blue 9-Naからなる群から選ばれる染料；および残部が水；からなることを特徴とする請求項1記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項14】 インクが、実質的に、約4wt%のN、N-ジメチル-N-オクタデシルアミノオキシド；約6wt%のN、N-ジメチル-N-ヘキサデシルアミノオキシド；約6wt%のペンタンジオール；約2wt%のn-ペンタノール；約1.33wt%のAcid Red 27、約1.33wt%のDirect Yellow 86、および約1.65wt%

のAcid Blue 9-Naからなる群から選ばれる染料；および残部が水；からなることを特徴とする請求項1記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項15】 インクが、実質的に、約6wt%のN、N-ジメチル-N-オクタデシルアミノオキシド；約2wt%のN、N-ジメチル-N-(Z-9-オクタデセニル)-N-アミノオキシド；約7wt%のペンタンジオール；約2wt%のn-ペンタノール；約1.33wt%のAcid Red 27、約1.33wt%のDirect Yellow 86、および約1.65wt%のAcid Blue 9-Naからなる群から選ばれる染料；および残部が水；からなることを特徴とする請求項1記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項16】 第1のインクで印刷媒体に印刷し、続いてその上に適合させて第2のインクで実質上同様に印刷することからなる熱インクジェット印刷に採用されるインクのカラーブリードの軽減方法であって、各インクは、

(a) ビヒクル、および(b) その中に溶解している0.1~約10wt%の少なくとも1つの水溶性アニオン染料からなり、

前記ビヒクルは、(1) ミセルの臨界的濃度と少なくとも等しい量の、N、N-ジメチル-N-ドデシルアミノオキシド、N、N-ジメチル-N-ヘキサデシルアミノオキシド、N、N-ジメチル-N-オクタデシルアミノオキシド、N、N-ジメチル-N-(Z-9-オクタデセニル)-N-アミノオキシド、からなる群から選ばれる少なくとも1つ、(2) 0~約20wt%の、ペンタンジオール、ペンタノール、ブタノールからなる群から選ばれる少なくとも1つの有機溶媒、および(3) 残部が水からなり、1つの着色剤が別途添加されている、組成を有するインクであることを特徴とするカラーブリードの軽減方法。

【請求項17】 染料が、C. I. Acid Blue 9、C. I. Acid Red 18、C. I. Acid Red 27、C. I. Acid Red 52、C. I. Acid Yellow 23、C. I. Direct Blue 199、およびC. I. Direct Yellow 86からなる群から選ばれる水溶性アニオン染料であることを特徴とする請求項16記載のカラーブリードの軽減方法。

【請求項18】 アニオン染料が、一価アルカリ土類イオン、 NH_4^+ 、および置換アンモニウム塩からなる群から選ばれるカチオン染料と共動されることを特徴とする請求項17記載のカラーブリードの軽減方法。